

**ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND DEVELOPER**

Patent Number: JP2000298374  
Publication date: 2000-10-24  
Inventor(s): IWAMOTO YASUTAKA; WATANABE KAZUTO; YAMASHITA MASAhide;  
HASEGAWA HISAMI  
Applicant(s): RICOH CO LTD  
Requested Patent: JP2000298374  
Application Number: JP19990106557 19990414  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/087  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To ensure always stable electrostatic chargeability for a toner and to suppress the emission of a foul odor from the toner in fixation by specifying the amount of residual monomers in the toner used in an image forming method in which a recovered toner is supplied to a developing part and used in a developing step.

**SOLUTION:** The amount of residual monomers in a toner used in an image forming method in which a latent image on a latent image carrier is developed to form a toner image, this toner image is transferred from the latent image carrier to a transfer material, the latent image carrier is cleaned after the transfer to recover the toner on the latent image carrier and the recovered toner is supplied to the developing part and used in a developing step is reduced to  $\leq 300$  ppm, preferably  $\leq 170$  ppm. The residual monomers include an unreacted monomer that occurs in the synthesis of a binder resin composition and a low molecular weight side reaction product derived from the unreacted monomer, e.g. benzaldehyde produced by the oxidation decomposition of styrene.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-298374

(P2000-298374A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/08

9/087

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

テ-マ-ト\* (参考)

2 H 0 0 5

3 2 5

3 3 1

3 7 4

3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平11-106557

(22) 出願日

平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 岩本 康敬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 渡辺 和人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

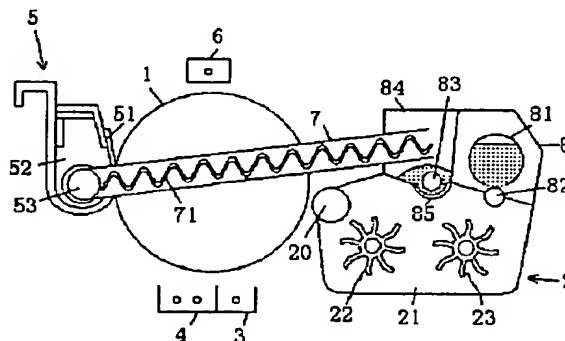
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び現像剤

(57) 【要約】

【課題】 トナーを再利用するリサイクル系において、終始安定した帯電性を有し、かつ定着時に発生するトナー臭気が低減される電荷像現像用トナー及び現像剤を提供すること、また、本発明の他の目的は、リサイクル系において終始高濃度で鮮鋭な画像を得ることができる静電荷像現像用トナー及び現像剤を提供すること。

【解決手段】 潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、形成したトナー像を潜像担持体から転写材へ転写し、転写後の潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上のトナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程に使用する画像形成方法に用いられるトナー及び現像剤において、残存モノマー量が300 ppm以下であることを特徴とするトナー及びそれを用いた現像剤。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、形成したトナー像を潜像担持体から転写材へ転写し、転写後の潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上のトナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程に使用する画像形成方法に用いられるトナー及び現像剤において、残存モノマー量が 300 ppm 以下であることを特徴とするトナー及びそれを用いた現像剤。

【請求項 2】 5  $\mu\text{m}$  以下のトナー粒子を 15 個数%以下含有し、重量平均粒径の 2 倍径以上のトナー粒子を 5 体積%以下、累積個数分布の 25%と 75%になる個数平均粒子径  $D_{25}$  と  $D_{75}$  の関係が  $0.60 \leq D_{25}/D_{75} \leq 0.80$  であり、重量平均粒径が 6.0 ~ 11.5  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー及びそれを用いた現像剤。

【請求項 3】 結着樹脂が少なくともスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂を単独または併用することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナー及びそれを用いた現像剤。

【請求項 4】 結着樹脂のゲル分が 0.1 ~ 20% の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 に記載のトナー及びそれを用いた現像剤。

【請求項 5】 Wadell の実用球形度  $\Psi_w$  が 0.9 ~ 0.95 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 に記載のトナー及びそれを用いた現像剤。

【請求項 6】 トナーが  $\text{TiO}_2$  を含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 に記載のトナー及びそれを用いた現像剤。

【請求項 7】 一次粒子径 0.01 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  の疎水性酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子とが混合されている請求項 1 乃至 6 の何れか 1 に記載のトナー及びそれを用いた現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法に用いられる静電荷像現像用トナー及び現像剤に関し、特に現像、転写後、潜像担持体上に残余した未転写トナーをクリーニング工程により回収し、再使用せしめるという系を利用した画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナー及び現像剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は例えば米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及び特公昭 43-24748 号公報等に記載され、従来公知である。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材に

トナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧、あるいは溶剤蒸気により定着し、複写物を得るものである。

【0003】上記工程において、感光体（潜像担持体）上のトナーはすべて転写されることはなく、10 ~ 20 重量パーセント程度は感光体上に残存する。このように感光体上に残ったトナー（未転写トナー）は、クリーニング工程により回収され、いわゆる廃トナーとして系外へ排出され、再度使用することができなかった。しかし、近年、複写機の需要が増加し、コピーボリュウムの大きな機械、すなわち高速複写機の需要がさらに大きくなりつつある。こういった高速複写機においては廃トナーが大量に発生するため、廃棄物（廃プラスチック）として処理した場合、環境汚染を招く恐れがある。このため、最近、該廃トナーを再使用するための検討、すなわち、トナーのリユースに対する検討が広く行われつつある。該廃トナーを再使用することが可能になれば、トナーの有効利用ができるとともに、機内のスペースを簡略化することができ、機械のコンパクト化が可能になるというメリットも考えられる。

【0004】しかし、これまで廃トナーを再度現像工程に使用した場合、摩擦帯電能力の低下等の理由により、反射画像濃度の低下、地カブリや反転カブリの悪化、トナー飛散の発生等の悪影響があった。このため、廃トナーの搬送性及び耐久性に注目し、トナー構成を考慮したものがこれまでに提案されている。例えば、特開平 1-214874 号公報では、脂肪族ジオールを含む特定のポリエステル樹脂を結着樹脂に用いたトナーが、さらには特開平 2-110572 号公報においては、金属架橋されたスチレン-アクリル共重合体を結着樹脂に用い、これと多量のポリオレフィンを加えたトナーが提案されているが、いずれの発明でもトナーの構成自体の新規性に乏しく、むしろ耐ブロッキング性の悪化等の弊害を生じる可能性が高い。さらに、特開平 5-2283 号公報においては BET 比表面積及びかさ密度がともに高い疎水性無機微粒子を外添したトナーが開示されているが、このような疎水性無機微粒子は凝集体を形成しやすく、その結果、トナーの帯電特性が阻害され、画像濃度低下を引き起こしやすいという弊害がある。

【0005】一方、荷電制御剤としてはこれまで数多くのものが開示され、そのうち負帯電性のものとしては、特公平 4-75263 号公報、特開昭 60-170864 号公報、特開昭 62-177561 号公報、特開平 5-53377 号公報にアゾ系の鉄錯塩化合物が開示されており、負帯電能を有することが知られている。

【0006】一方、特開平 7-301954 号ではトナーリサイクルを用いる画像形成方法にて、ジアゾ置換アミノフェノールと置換ナフトールとのカップリング反応による生成物の鉄塩を結合させたアゾ系鉄錯塩を荷電制御剤として含有することを開示している。しかし、アゾ系鉄錯塩化合物は長期間の使用における帯電安定性に

劣り、また荷電制御剤がトナーから離脱するいわゆるブリードアウトにより複写機内及び排気口周辺を着色する致命的な欠点がある。トナーには複写を実現するために、数々の性能が求められているため、原材料にも多種多様な機能を付加する必要があり、特開平7-301954号公報のように特定構造の材料を用いて解決手段とした場合、その弊害や副作用を更に改善する必要が生じ、トナーに求められる数々の性能を成立するのは困難となる。

【0007】更に、従来のリサイクルされたトナーは補給トナー（バージントナー）に較べ定着時に発生する臭気の点で著しく劣るという問題がある。これはリサイクルされたトナーが未転写や転写残等の臭気の発散し易い微粉の比率が多いためであるためと考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナー、すなわちトナーを再利用するリサイクル系に適合した静電荷像現像用トナー及び現像剤を提供するものである。すなわち、本発明の目的は、トナーを再利用するリサイクル系において、終始安定した帯電性を有し、かつ定着時に発生するトナー臭気が低減される電荷像現像用トナー及び現像剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、リサイクル系において、終始高濃度で鮮鋭な画像を得ることができる静電荷像現像用トナー及び現像剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するための、本発明の要旨は、（１）「潜像担持体上の潜像を現像してトナー像を形成し、形成したトナー像を潜像担持体から転写材へ転写し、転写後の潜像担持体をクリーニングして潜像担持体上のトナーを回収し、回収したトナーを現像部側に供給して現像工程に使用する画像形成方法に用いられるトナー及び現像剤において、残存モノマー量が300ppm以下であることを特徴とするトナー及び現像剤」、（２）「5 $\mu$ m以下のトナー粒子を15個数%以下含有し、重量平均粒径の2倍径以上のトナー粒子を5体積%以下、累積個数分布の25%と75%になる個数平均粒子径D25とD75の関係が0.60 $\leq$ D25/D75 $\leq$ 0.80であり、重量平均粒径が6.0 $\sim$ 11.5 $\mu$ mであることを特徴とする前記第（１）項に記載のトナー及びそれを用いた現像剤」、（３）「結着樹脂が少なくともスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂を単独または併用することを特徴とする前記第（１）項または第（２）項に記載のトナー及びそれを用いた現像剤」、（４）「結着樹脂のゲル分が0.1 $\sim$ 20%の範囲内であることを特徴とする前記第（１）項乃至第（３）項の何れか１に記載のトナー及びそれを用いた現像剤」、（５）「Wadellの実用球形度 $\Psi_w$ が0.99 $\sim$ 0.95の範囲内であることを特

徴とする前記第（１）項乃至第（４）項の何れか１に記載のトナー及びそれを用いた現像剤」、（６）「トナーがTiO<sub>2</sub>を含有していることを特徴とする前記第

（１）項乃至第（５）項の何れか１に記載のトナー及びそれを用いた現像剤」、（７）「一次粒子径0.01 $\sim$ 0.2 $\mu$ mの疎水性酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子とが混合されている前記第（１）項乃至第（６）項の何れか１に記載のトナー及びそれを用いた現像剤」によって達成される。

10 【0010】以下、本発明について詳細に説明する。本発明者らはリサイクルがある画像形成方法であっても摩擦帯電量が低下せず、臭気も悪化しないトナーを鋭意検討した結果、現像剤中更にはトナー中の残存モノマー量を300ppm以下、更に好ましくは170ppm以下とすることにより上記の問題が解決することを見いだした。

【0011】ここで述べる残存モノマーとはバインダー樹脂組成物合成時に生じる未反応モノマーは勿論、未反応モノマーから派生する低分子量の副反応物、例えばスチレンの酸化分解から生ずるベンズアルデヒドや安息香酸、水素添加により生じるエチルベンゼン等が含まれる。

【0012】本発明で示す残存モノマーの低減化の具体的方法としては、種々の公知技術を使用することが可能であるが、現像剤中及びトナーに含有される残存モノマーを低減するには製造時、例えば結着樹脂と着色剤等とを熱熔融混練する場合に、混練温度を高めたり脱気装置による残存モノマーを強制的に除去する方法が好ましい。

30 【0013】次に現像剤中の残存モノマーの定量はガスクロマトグラフを用いて以下の方法により行なう。2.55mgのDMF（ジメチルホルムアミド）を内部標準とし、1.00mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつくる。次に現像剤400mgを上記溶媒で10mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5 $\mu$ mのフィルターで濾過をする。打ち込み試料量は4 $\mu$ lとする。

【0014】ガスクロマトグラフの条件としては：

- ・キャピラリカラム（30m $\times$ 0.249mm、DBW AX、膜厚0.25 $\mu$ m）
- ・検出線FID、窒素圧0.45kg/cm<sup>2</sup>
- ・インジェクション濃度200 $^{\circ}$ C、ディテクター温度200 $^{\circ}$ Cとし、カラム温度は50 $^{\circ}$ Cから5 $^{\circ}$ C/1分の割合で30分間昇温する。

・検量線の作製

サンプル溶液と同量のDMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフを測定し、モノマーと内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

50 【0015】本発明では更に補給トナーの粒度分布を適

正とすることにより上記効果は更に改善される。本発明のトナーにおいては、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が15個数%以下であることがひとつの特徴である。トナーの平均粒径が小さくなると高精細、高解像度の画像を形成するのに有利にはなるが、5  $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子の増加は一般的に摩擦帯電量コントロールの不安定化を招くが、トナーリサイクルシステムでは転写残トナー等により増加するために、適正な個数%以下とする必要がある。すなわち、5  $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を多くすることは高解像度にはよい影響を示すものの、リサイクルシステムにおける長期に使用を考えた場合、前記問題点を両立できず、満足できるものとはなり得ない。それよりもむしろ5  $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を15個数%以下にすることで同個数%を一定以下とすることが可能となり、帯電安定性に優れた二成分現像剤が得られる。

【0016】また、本発明に係わるトナーにおいては、篩下の累積個数分布が25%と75%になる個数平均粒径D25とD75の関係が $0.60 \leq D25/D75 \leq 0.80$ であることが一つの特徴である。D25/D75は1に近いほど累積個数分布が25%と75%の範囲のトナー粒子の粒度分布がシャープであることを示している。実質的に画像の大部分を形成するトナーの粒度分布がシャープであるということは、トナー粒子一つ一つの特性も等しいものとなる。結果現像部における一つのトナーの挙動も同じになるため、選択的なトナーの消費や帯電量の異なるトナーが少なくなる。その結果リサイクルトナーの帯電性能が補給トナーに近い品質となり、安定した画像形成が得られる。また、体積平均粒径の2倍径以上のトナー粒子は5体積%以下にし、できるだけ少ない方が好ましい。

【0017】次にトナー粒度の測定を説明する。トナー粒度分布は種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行なった。すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-11型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。

【0018】測定法としては、前記電解水溶液10~15ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加え、超音波分散器で約1~3分分散処理を行なう。別のビーカーに電解水溶液100~200mlを入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターカウンターTA-11型によりアパーチャーとして100  $\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて個数を基準として2~40  $\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定し、2~40  $\mu\text{m}$ の粒子の体積分布と個数分布を算出し、体積分布から求めた重量基準の重量

平均粒径(D4:各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)を求めた。

【0019】本発明では多種の結着樹脂を用いることができる。例えばポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体; スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体; ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

【0020】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体; 例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体; 例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類; 例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類; 例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類; 例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類; 等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0021】ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物; 例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル; ジビニルア

ニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物等が挙げられる。他にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンが挙げられる。

【0022】残存モノマーを樹脂重合段階で低減する方法としてトナー製造時に行なう方法等があるが本発明ではトナー及び現像剤中の残存モノマー量が300ppm以下であれば、手段は特に限定はない。但し、中でもスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂を単独または併用することがより好ましい。これら樹脂の残存モノマーは樹脂重合段階での残存モノマー量低減による粘弾性の変化の少ない等のメリットがある。他にトナー混練条件による残存モノマー低減で除去が比較的容易であり、本発明の目的であるリサイクルシステムにおける帯電安定性と臭気改善の効果が大きい。

【0023】更に本発明のトナーでは結着樹脂のゲル分が0.1~20%、更には2~10%の範囲内であることが望ましい。本発明でのゲル分とは、現像剤を構成する樹脂組成物中の架橋されTHFに対して不溶性となった成分を指す。ゲル分を上記範囲内とすることによりクリーニング工程からリサイクル経路内にて発生するトナー同士の凝集が低減され、摩擦帯電性がより向上する。0.1%以下では効果が低く、20%以上では本来トナーに付与させている定着性やオフセット性が低下し、前記課題の両立が困難となる。

【0024】なお、本発明のゲルのゲル分測定方法は以下の通りである。結着樹脂を150℃でプレスし、80メッシュの金属かごに入れ、トルエン中に24時間浸漬し、乾燥後、不溶分の重量を測定し、算出することによって求められる。また、数平均分子量および重量平均分子量はGPC法により求められる。測定条件として、GPC装置：HLC-802A、東ソー（株）製、ディテクター：RI、カラム：GMH×6、東ソー（株）製、溶媒：テトラヒドロフラン、流速：1.0ml/min、試料：0.5%テトラヒドロフラン溶液、カラム温度：38℃を採用した。試料の有する分子量分布について、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成した検量線の対数値とカウント数の関係から試料の分子量を算出した。

【0025】更に本発明ではWadellの実用球形度 $\Psi_w$ が0.99~0.95、好ましくは0.97~0.99の範囲内であることが望ましい。実用球形度が小さいトナーとはトナー形状が不定形であることを指すが、この形状がより不定形なほど転写残トナーが多くなるため、補給トナーよりもリサイクルトナーが現像剤中に占

める割合が多くなり、帯電安定性が不安定となり易い。0.95以下でその傾向はより顕著となる。0.99以上は実質的に奈良機械製のサーフィージェンシステム等に代表される表面改質でなければ得られない値であるため、帯電レベル低下等の副作用が懸念される。

【0026】Wadellの実用球形度 $\Psi_w$ は例えば下記方法にて測定できる。画像解析装置NIREC社LIZEX3型にて $n=30$ の画像サンプルから、トナー粒子の投影面積に等しい円の直径とトナー粒子の投影像に外接する最小円の直径を求め、下記よりWadellの実用球形度 $\Psi_w$ を求める。

【0027】

【数1】 $\Psi_w = \text{投影面積に等しい円の直径} / \text{投影像に外接する最小円の直径}$

【0028】更に本発明のトナーには各種の添加剤を使用することができる。例えばシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、テフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデン如き滑剤、ポリ弗化ビニリデン、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等が挙げられ、中でも $\text{SiO}_2$ 又は $\text{TiO}_2$ をよりなる添加剤の含有がより望ましい。

【0029】これら添加物を含有することによりサイクルトナーと補給トナーとの粉体流動性が近くなり、長期使用におけるトナー帯電量の安定化がより向上する。更に好ましくは平均1次粒子径0.01~0.2 $\mu\text{m}$ の疎水化处理された酸化チタン微粉体を用いるのがよい。上記添加剤においてはトナーの流動性を高めるばかりでなく、帯電性を阻害しないことが重要になる。すなわち、本発明においては疎水化处理された酸化チタン微粉体がトナーの安定な帯電性を維持しつつ優れた流動付与性がある。

【0030】酸化チタンの平均1次粒子径が0.01~0.2 $\mu\text{m}$ であることにより流動性が良好でリサイクルトナー内の帯電が均一となり、結果としてトナー飛散、かぶりが生じにくくなる。さらに、トナー粒子表面に埋め込まれにくくなりトナー劣化が生じにくく、多数枚耐久性が向上する。なお、酸化チタンの粒径は透過型電子顕微鏡により測定した。具体的には酸化チタン微粒子を透過電子顕微鏡で観察し、視野中の200個の粒子径を測定して平均粒子径を求め、トナー粒子上の分散粒子径は走査電子顕微鏡で観察し視野中の200個の酸化チタン微粒子をXMAにより定性し、その粒子径を測定して平均粒子径を求めた。

【0031】本発明では熱ロール定着時の離型性をよくする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量エチレン-プロピレン共重合体、マイク

ロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質をバインダー樹脂100重量%に対し0.2~15重量%程度をトナーに加えることも本発明の好ましい。

【0032】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料または染料が挙げられる。例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは樹脂100重量部に対し、0.5~22重量部、好ましくは3~12重量部の添加量がい

【0033】本発明のトナーが磁性トナーである場合には、着色剤の役割をかねていてもよいが、磁性材料を含有している。磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら

【0034】これらの強磁性体は平均粒子が0.1~2μm、好ましくは0.1~0.5μm程度のものが好ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部がよい。また、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力20~150エルステッド、飽和磁化50~200emu/g、残留磁化2~20emu/gのものが望ましい。

【0035】本発明がキャリアと併用される非磁性トナーである場合において、使用し得るキャリアとしては、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂等で処理したものなどが挙げられる。トナー100部に対して、キャリア10~1000重量部（好ましくは30~500重量部）使用するのがよい。キャリアの粒径としては10~100μm（好ましくは30~80μm、更に好ましくは20~60μm）のものが好ましい。

【0036】本発明に用いられるトナーの現像をさせるために、本発明に用いられるキャリアは樹脂及び/またはシリコン化合物で被覆してあることが好ましい。これは高速機に適用した際の耐久性においても利点がある。更に、トナーの荷電制御を目的として行なうこともできる。キャリアの被覆層を形成するための樹脂としては、例えばシリコン系化合物、フッ素系樹脂等を好ましく用いることができる。

【0037】本発明に使用されるキャリアの芯材の材質としては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物などが使用できるが、好ましくは金属酸化物より好ましくはフェライト粒子が使用できる。

【0038】本発明に係わる静電荷像現像用トナーを製作するには、バインダー樹脂、着色剤、（例えば、顔料、染料または/及び磁性体）、金属錯塩化合物、その他の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属錯塩化合物及び着色剤を分散または溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行なってトナーを得ることができる。この際トナー中の残存モノマーを除去する目的で混練中のトナーを脱気できるようにすることが望ましい。具体的には加熱ロールならばその上部に、ニーダー及びエクストルーダーの場合混練経路から強制排気する、排気流量は装置により異なるが例えば0.5~10m<sup>3</sup>/秒で強制排気することが望ましい。

【0039】〔帯電量の測定方法〕まず、底に500メッシュのスクリーンのある金属製の測定容器に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比3:97の混合物、又、外添剤の場合には、2:98の混合物を500ml容器のステンレス瓶に入れ、約10~40秒間毎分100回の攪拌器で攪拌し、該混合物（現像剤）約0.5~1.5gを入れ金属製のフタをする。この時の測定容器全体の重量を秤w<sub>1</sub>(g)とする。次に吸引機（測定容器と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口から吸引し風量調節弁を調整して真空圧力を3000mmAqとする。この状態で十分、好ましくは1分間吸引を行ないトナーを吸引する。この時の電位をV（ボルト）とする。ここでコンデンサー容量をC（mF）とする。又、吸引後の測定容器全体の質量を秤w<sub>2</sub>(g)とする。このトナーの摩擦帯電量（mC/kg）は下式の如く算出される。

【0040】

〔数2〕トナーの摩擦帯電量（mC/kg）= C×V / (w<sub>1</sub> - w<sub>2</sub>)

（但し、測定条件は20℃、50%RHとする）

【0041】又、測定に用いるキャリアは250メッシュバス、350メッシュオンのキャリア粒子が70~90重量%有するシリコンコートフェライトキャリアを使用する。

【0042】〔トナー臭気の測定方法〕容器50m<sup>3</sup>の密閉した室内で20℃60%の環境下、画像出し開始時と10万枚連続ラン中の両方を30人のパネラーにより臭気評価を行なう。評価項目は臭気強度、快・不快度、事務機器としての臭気問題度等を得点にし、総合的な尺度



からランク付けする。

ランクA：事務機器として問題ないレベル。ほぼ全員が不快とは感じない。

ランクB：ランクAとBの中間で人によっては不快と感じるレベル。

ランクC：ほぼ全員が不快と感じ、事務機器として問題となるレベル。

【0043】

【発明の実施の形態】次に本発明におけるトナーリサイクルを用いた画像形成方法を説明するが、この構造・手段・特徴に限定されるものではない。図1において、像担持体である感光体ドラム(1)の周囲に近接して現像装置(2)、感光体ドラム(1)のトナー像を転写紙に転写する時に帯電するための転写チャージャ(3)、感光体ドラム(1)から転写紙を分離するときに帯電を行なう分離チャージャ(4)、感光体ドラム(1)の残留トナーを清掃するクリーニング装置(5)、感光体ドラム(1)を帯電するメインチャージャ(6)が配置され、クリーニング装置(5)から現像装置(2)へ回収トナーを搬送するトナー搬送部(7)がこれらを連結する形で設けられている。

【0044】この現像装置(2)は、トナーを補給するためのトナーカートリッジ(81)を有するトナー補給部(8)、攪拌スクリュー(22)、(23)及び現像ローラー(20)を有する現像槽である現像タンク(21)、リサイクルトナー用ホッパー(84)から構成されており、トナー補給部(8)の底部には現像タンク(21)へトナーを供給するための第1補給ローラー(82)が、リサイクルトナー用ホッパー(84)の底部には現像タンク(21)へトナーを供給するための回収トナー補給ローラーである第2補給ローラー(83)、及びこれに接触して現像タンク(21)側にメッシュ(85)がそれぞれ設けられている。この第2補給(83)の断面形状は、例えば図2(a)に示すように、正八角形であり、メッシュ(85)との接触部が大きくなる形状となっている。

【0045】また、クリーニング装置(5)は、トナー回収室(52)、クリーニング装置(5)の前後の側板に回転可能に軸支されたスクリュー型の回転体である第1トナー搬送コイル(53)、クリーニングブレード(51)を有しており、トナー搬送部(7)内には第1トナー搬送コイル(53)と同様の形状の第2トナー搬送コイル(71)が設けられている。このクリーニング装置(5)、トナー搬送部(7)、リサイクルトナー用ホッパー(84)、第2補給ローラー(83)、メッシュ(85)によりトナーリサイクル装置が構成されている。

【0046】なお、第2補給ローラー(83)と第1補給ローラー(82)、及び第1トナー搬送コイル(53)と第2トナー搬送コイル(71)はそれぞれ、回転

駆動される図示しない駆動機構に連結されている。上記構成において、感光体ドラム(1)は時計方向に回転し、メインチャージャ(6)による帯電、露光(図示しない)動作により、感光体ドラム(1)上に静電潜像が形成され、現像装置(2)により、静電潜像にトナーが付着してトナー像が形成される。次に、転写チャージャ(3)、分離チャージャ(4)によって感光体ドラム(1)上のトナー像を転写紙に転写した後、図示しない定着装置によって、トナー像を定着させ、排紙する。

【0047】一方、転写動作を終えて、感光体ドラム(1)上に残留したトナーをクリーニングブレード(51)によってクリーニングし、除去されたトナーは回収室(52)に回収される。トナー回収室(52)に回収されたトナーは(T)は、第1トナー搬送コイル(53)、第2トナー搬送コイル(71)によって現像装置(2)のリサイクルトナー用ホッパー(84)へ搬送され、メッシュ(85)を介して再び現像タンク(21)へ補給される。

【0048】次に、トナーリサイクル装置の動作の詳細について図1及び図3を参照して説明する。クリーニング装置(5)のクリーニングブレード(51)によって回収されたトナー(T)は、トナー回収室(52)に落下し、第1トナー搬送コイル(53)が回転することにより、感光体ドラム(1)の手前側又は奥側に移動する。感光体ドラム(1)の手前側又は奥側に搬送された回収トナー(T)は、トナー搬送部(7)の第2トナー搬送コイル(53)の回転により現像装置(2)のリサイクルトナー用ホッパー(84)まで搬送され、その底部へ落下する。そして、第2補給ローラー(83)の回転によって回収トナー(T)を現像タンク(21)へ供給されるが、この時、第2補給ローラー(83)は前述の如くメッシュ(85)との接触部が大きい形状になっており(図2参照)、これがメッシュ(85)と摺動回転する(接触しながら回転する)ので、これにより回収トナー(T)中の凝集トナーがつぶされて細くなった状態で現像タンク(21)へ補給される。この第2補給ローラー(83)の形状は、図3に示すように、表面全体にブラシ毛を植毛したブラシローラー(86)でもよく、ブラシとメッシュ(85)の摺擦によって効率よく凝集して固まったトナーをつぶすことができる。この第2補給ローラー(83)の駆動は第1補給ローラー(82)の駆動に同期して行なわれる。

【0049】なお、この形態例では、リサイクルトナー用ホッパー(84)をトナー補給部(8)とは別に設けたが、リサイクルトナー用ホッパー(84)をトナー補給部(8)に含めて同一部屋とし、トナー補給部(8)内に回収トナー(T)を直接導く構成にしてもよい。また、第2補給ローラー(83)の形状は、上記形態例だけに限らず、他のものであってもよい。

【0050】

【実施例】以下、具体的実施例を用いて、本発明を詳細に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるもので\*

\*はない。なお、以下の配合における部数はすべて重量部である。

【0051】

【実施例1】

・スチレン/ブチアクリレート共重合樹脂 (重合モノマー重量比65:35) (重量平均分子量(Mw)20万、酸価20)	100部
・ビスコール330P(三洋化成)	3部
・S-34(オリエント化学)	2部
・カーボンブラック(三菱化学#C44)	13部

上記材料をヘンシェルミキサーにて前混合したあと、160℃で5.5m<sup>3</sup>/秒の脱気装置を付加した2軸混練押出機によって熔融混練を行なった。混合物を放冷後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級し、トナーAを得た。

【0052】上記トナー100部に対し、疎水化処理を行なった負帯電性シリカ微粉体R-972(日本アエロジル社)0.7部を加え、乾式混合し、現像剤とした。この現像剤を前記リサイクルシステムを搭載した複写機によって画像評価を行なった。評価は密閉した部屋にてスタートと連続10万枚通紙後の画像濃度・帯電性を比較した。結果10万枚連続コピー後でもスタート時と変わらず良好な画像性を示し、高濃度の画像が得られた。この時の剤帯電量はスタートで-25μC/g、10万枚後が-23μC/gと安定していた。またこのトナー臭気評価を10万枚通紙前後で行なったところ、パネラーのほぼ全員が不快とは感じず、事務機器として問題のない臭気ランクAであることが判明した。

【0053】【実施例2~7】後述のトナー組成に示すトナー処方、残存モノマー量、トナー粒度、実用球形度とする以外は実施例1と同様にトナーB~トナーFを得た。(但し実施例4は混練装置に脱気装置を付加していない)。これらトナーを実施例1同様の評価を行なったところ、スタートから10万枚の通紙でも帯電量は安定しており高画像濃度を維持していた。更に臭気評価結果※

※もパネラーのほぼ全員が不快とは感じず、事務機器として問題のない臭気ランクAであることが判明した。

【0054】【比較例1】トナー混練装置に脱気装置を設けず、トナー中の残存モノマーを任意に除去しないこと以外は実施例1と同様にトナーGを得、さらにこのトナーから現像剤を作成した。この現像剤を前記リサイクルシステムを搭載した複写機によってスタートと10万枚通紙後で画像評価を行なった。結果10万枚連続コピーで帯電量が大きく低下、低品位で低濃度な画像となった。この時の剤帯電量はスタート-22.4μC/g、10万枚後が-14.1μC/gであった。このトナーの臭気評価をスタートと10万枚通紙後で行なったところ、パネラーのほぼ全員が不快と感じ、事務機器として問題となる臭気ランクCであることが判明した。

【0055】【比較例2~4】後述のトナー組成に示すトナー処方、残存モノマー量、トナー粒度、実用球形度とする以外は比較例1と同様にトナーGとHを得た。これらトナーをやはり比較例1同様の評価を行なったところ10万枚連続コピーで帯電量が大きく低下し、低品位で低濃度な画像となった。このトナーの臭気評価をスタートと10万枚通紙後で行なったところ、パネラーのほぼ全員が不快と感じ、事務機器として問題となる臭気ランクCであることが判明した。

【0056】

【表1】

スチレン/ブチアクリレート樹脂 1	スチレンとブチアクリレート共重合体、Mn:2600、Mw20000、 Mw/Mn:8、残存モノマー 600ppm
スチレン/アクリレート樹脂 2	スチレンとアクリレート共重合体、Mn:2600、Mw20000、 Mw/Mn:8、 残存モノマー 380ppm
*リエステ樹脂 3	テレフタル酸・ビスフェノールA共重合体、Mn:3000、Mw28000、 Mw/Mn:9.3、残存モノマー 100ppm
*リエステ樹脂 4	テレフタル酸・フタル酸・ビスフェノールA共重合体、Mn:3000、 Mw20000、Mw/Mn:8.7、残存モノマー 70ppm

【0057】

【表2】

名 称	比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
酸化チタン1	100	0.05
酸化チタン2	160	0.02
酸化チタン3	120	0.03

\*【0058】

【表3】

\*

酸化チタン 1	親水性酸化チタン微粉体（1次平均粒子径0.05 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積100 $\text{m}^2/\text{g}$ ）100重量部に対して $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-Si-(OCH}_3)_3$ 16重量部を使用して表面処理し、一次平均粒子径0.05 $\mu\text{m}$ 、疎水化度70%及び波長400nmに於ける透過率62%の疎水性酸化チタンを得た
酸化チタン 2	親水性酸化チタン微粉体（1次平均粒子径0.02 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積160 $\text{m}^2/\text{g}$ ）100重量部に対して $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-Si-(OCH}_3)_3$ 16重量部を使用して表面処理し、一次平均粒子径0.02 $\mu\text{m}$ 、疎水化度70%及び波長400nmにおける透過率60%の疎水性酸化チタンを得た
酸化チタン 3	親水性酸化チタン微粉体（1次平均粒子径0.03 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積120 $\text{m}^2/\text{g}$ ）100重量部に対して $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-Si-(OCH}_3)_3$ 16重量部を使用して表面処理し、一次平均粒子径0.03 $\mu\text{m}$ 、疎水化度80%及び波長400nmにおける透過率75%の疎水性酸化チタンを得た

【0059】

※ ※【表4-1】

トナー 組成	結着樹脂種類 ※含有量は全て 計100重量部	結着樹脂 ゲル分 (%)	帯電付与剤 含有量
トナーA	スチレン/アクリレート樹脂 1	5	S-34:2部
トナーB	α-リエステル樹脂 3	14	T-77:2部
トナーC	α-リエステル樹脂 4	8	E-84:2部
トナーD	スチレン/アクリレート樹脂 2	5	S-34:2部
トナーE	スチレン/アクリレート樹脂 1:50部 α-リエステル樹脂 3:50部	合計 19	E-84:3部
トナーF	スチレン/アクリレート樹脂 2:70部 α-リエステル樹脂 4:30部	合計 13	E-84:2部
トナーG	スチレン/アクリレート樹脂 1	5	S-34:2部
トナーH	α-リエステル樹脂 3	14	T-77:2部
トナーJ	スチレン/アクリレート樹脂 2:70部 α-リエステル樹脂 4:30部	合計 13	E-84:2部

【0060】

【表4-2】

トナー組成	着色剤	酸化チタン含有率	シリカ含有率	トナー混練装置脱気有無
トナー A	カーボンブラック 13 部	酸化チタン 1:1 部	R-972:0.7 部	あり
トナー B	カーボンブラック 14 部	酸化チタン 1:1 部	R-972:0.7 部	あり
トナー C	カーボンブラック 14 部	酸化チタン 1:0.7 部	R-972:0.8 部	なし
トナー D	カーボンブラック 14 部	酸化チタン 1:1.5 部	R-972:0.6 部	あり
トナー E	カーボンブラック 10 部	酸化チタン 2:1 部	R-972:1 部	あり
トナー F	カーボンブラック 8 部	酸化チタン 1:1 部	R-972:0.7 部	あり
トナー G	カーボンブラック 13 部	酸化チタン 1:1 部	R-972:0.7 部	なし
トナー H	カーボンブラック 14 部	酸化チタン 1:1 部	R-972:0.7 部	なし
トナー J	カーボンブラック 10 部	酸化チタン 1:1 部	R-972:0.8 部	なし

なお、S-34、E-81、E-84はオリエント化学 ＊ートシリカである。

(株) 社製のサルチル酸系の金属錯体であり、また、R 【0061】

-972、R-805は日本アエロジル(株) 社製のコ＊ 【表5-1】

	トナー組成	トナー中の残モノマー量	重量平均粒径 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$ 以下の個数%	D25/D75	重量平均粒径の2倍以上の体積%	実用球形度 $\Psi_w$
実施例 1	トナー A	141	9.93	15	0.63	4.3	0.98
実施例 2	トナー A	141	9.93	15	0.63	4.3	0.98
実施例 3	トナー B	95	9.93	15	0.63	4.3	0.98
実施例 4	トナー C	74	8.51	15	0.68	2.2	0.97
実施例 5	トナー D	144	8.47	12.1	0.71	1.5	0.98
実施例 6	トナー E	109	8.38	7.2	0.82	0.3	0.97
実施例 7	トナー A	141	10.00	14.8	0.63	3.7	0.98
比較例 1	トナー G	480	8.51	23.5	0.65	1.7	0.98
比較例 2	トナー H	480	5.38	70	0.67	0.3	0.98
比較例 3	トナー J	310	9.93	15	0.63	4.3	0.98
比較例 4	トナー F	350	5.38	70	0.67	0.3	0.98

	通紙スタート直後			10万枚通紙後		
	摩擦帯電量 - $\mu\text{C/g}$	画像濃度	トナー臭気 評価ランク	摩擦帯電量 - $\mu\text{C/g}$	画像濃度	トナー臭気 評価ランク
実施例1	25.3	1.65	A	22.8	1.57	A
実施例2	21.6	1.68	A	18.7	1.64	A
実施例3	24.9	1.68	A	22.4	1.60	A
実施例4	29.7	1.70	A	26.7	1.62	A
実施例5	18.9	1.64	A	17.0	1.56	A
実施例6	25.5	1.65	A	23.0	1.57	A
実施例7	26.2	1.66	A	23.6	1.58	A
比較例1	22.4	1.61	C	14.1	1.25	C
比較例2	24.7	1.65	C	8.1	0.55	C
比較例3	25.3	1.61	B	14.4	1.36	B
比較例4	19.8	1.59	C	8.4	1.05	C

【0063】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明はトナーを再利用するリサイクル系において、終始安定した帯電性を有し、かつ定着時に発生するトナー臭気低減される電荷像現像用トナー及び現像剤を提供し、また、リサイクル系において終始高濃度で鮮鋭な画像を得ることができる静電荷像現像用トナー及び現像剤を提供するという極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーが用いられる全体システムの概略構成図である。

【図2】本発明におけるトナー補給系の要部を示す概略構成図である。

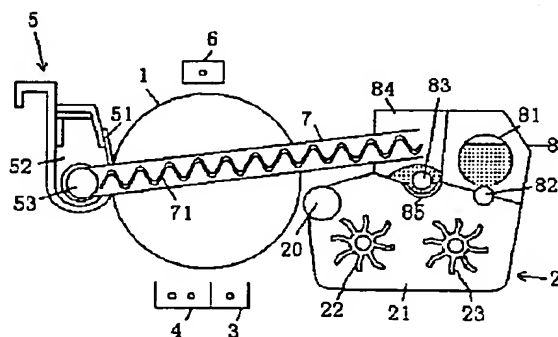
【図3】本発明における回収トナー補給ローラの1例を示す斜視図である。

【符号の説明】

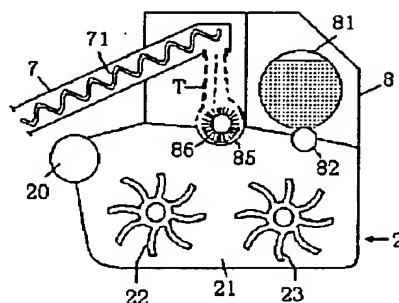
- 1 感光体ドラム
- 2 現像装置
- 3 転写チャージャー

- \* 4 分離チャージャ
- 5 クリーニング装置
- 6 メインチャージャ
- 7 トナー搬送部
- 8 トナー補給部
- 20 現像ローラ
- 21 現像タンク
- 22 攪拌スクリュウ
- 23 攪拌スクリュウ
- 51 クリーニングブレード
- 52 トナー回収室
- 53 第1トナー搬送コイル
- 71 第2トナー搬送コイル
- 81 トナーカートリッジ
- 82 第1補給ローラ
- 83 第2補給ローラ
- 84 リサイクルトナー用ホッパー
- 85 メッシュ
- 86 ブラシローラー
- \* T トナー

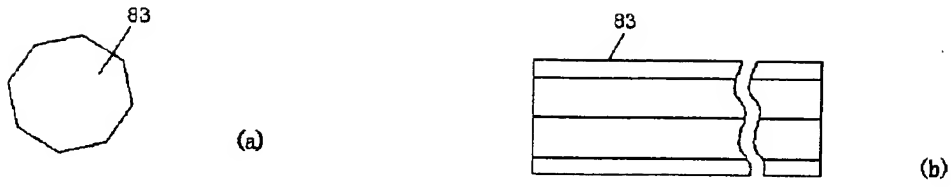
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山下 昌秀  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 長谷川 久美  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AA15 CA02 CA03  
CA08 CA12 CA17 CA26 CB07  
CB13 DA07 EA05 EA07